

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252324

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/28	MML			
C 0 7 C 69/54		B 9279-4H		
C 0 8 F 220/26	MMK			
G 0 3 F 7/004	5 0 3			

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-280695

(22) 出願日 平成6年(1994)11月15日

(31) 優先権主張番号 特願平6-9030

(32) 優先日 平6(1994)1月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 中野 嘉一郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 長谷川 悦雄

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

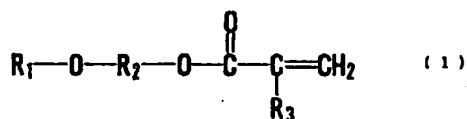
(54) 【発明の名称】 ビニル基を含有する単量体及びその重合体及びそれを用いた感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 220nm以下の短波長光に対して透明性が高い、感光性樹脂組成物用の重合体およびその単量体を提供する。

【構成】 一般式(1) (式中R₁ は水素原子、ターシヤルプトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基など、R₂ は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の炭化水素残基、R₃ は水素原子あるいはメチル基を表す) で表される化合物。および一般式(1)の化合物とメタクリル酸、メタクリル酸エステルなどを共重合することによって得られる重合体。および前記の重合体を成分とすることによって得られる感光性樹脂組成物。

【化25】



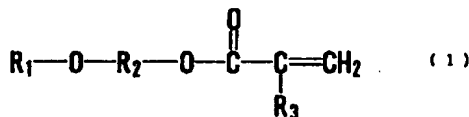
1

2

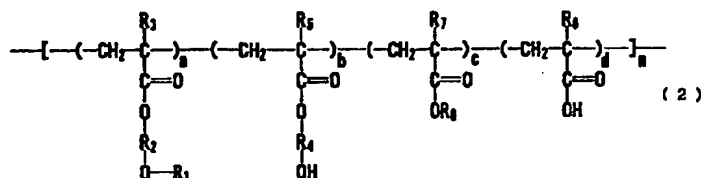
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示されるビニル基含有単量体。

【化1】



(上式において、 R_1 は水素原子、ターシャールブトキ*10



(上式において、 R_1 および R_6 は水素原子、ターシャールブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、あるいは1-プロポキシメチル基、 R_2 および R_4 は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の炭化水素残基、 R_3 、 R_5 、 R_7 および R_8 は水素原子あるいはメチル基、 $a+b+c+d=1$ 、 a と b は同時に0であることはなく、 a は0ないし0.9、 b は0ないし0.9、 c は0ないし0.7、 d は0ないし0.5、 n は10~500の整数を表す)

【請求項3】少なくとも請求項2に記載の樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が75ないし99.8重量部であり、光酸発生剤が0.2ないし25重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なビニル基含有単量体およびそれらの重合体に関わり、特に波長が220nm以下の遠紫外線を露光光とする感光性樹脂組成物に好適に用いられる樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】VLSIに代表されるサブミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度、高集積化への要求が高まっており、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造には、高圧水銀灯のi線(波長=36

*シカルボニル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、あるいは1-プロポキシエチル基、 R_2 は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の炭化水素残基、 R_3 は水素原子あるいはメチル基を表す)

【請求項2】一般式(2)で示されるビニル基含有重合体。

【化2】

5nm)が光源として使用されてきた。256Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAMの量産プロセスには、i線に変わりより短波長のKrFエキシマレーザ(波長=248nm)の露光光源としての利用が現在積極的に検討されている。さらに、1Gビット(加工寸法が0.2μm以下)以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が必要とされており、エキシマレーザ(KrCl:222nm, ArF:193nm, F2:157nm)の利用が考えられている(上野巧、岩柳隆夫、野々垣三郎、伊藤洋、C.Grant Wilson共著、「短波長フォトリソグロ材料-U L S Iに向けた微細加工」、ぶんしん出版、1988年)。

【0004】しかし、量産プロセスの目標とする歩留まり、すなわち露光工程にかかる時間、および新規光源を生産現場に採用した場合の経済効率、といった両面を鑑みると、一括露光可能で、かつ従来技術の蓄積が豊富なフォトリソグラフィが電子線露光あるいはX線露光に比べ有望視されている。このため1Gビット以上の集積度のLSI製造には、更に短波長光、すなわち220nm以下の短波長光源を用いたフォトリソグラフィ技術の開発が早急に必要とされている。

【0005】この目的のための感光性樹脂組成物は、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストが良く知られており、たとえば代表的な例としては、平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ(p-ターシャールブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストは現

在KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている[例えば、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ(American Chemical Society Symposium Series)242巻、11頁~23頁(1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍~数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】220nm以下の短波長のエキシマレーザを露光光とするリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためのレジスト(感光性樹脂組成物)には従来の材料では満足できない新たな特性が要求される。

【0007】即ち、樹脂成分に関しては、

- (1) 220nm以下の露光光に対する高透明性
- (2) エッチング耐性

であり、感光剤(光酸発生剤)に関しては、

- (1) 220nm以下の露光光に対する高透明性
- (2) 露光光に対する高光反応性(光酸発生能)

である。

【0008】KrFエキシマレーザ(248nm)より長波長の露光光を用いる従来のリソグラフィにおいては、感光性樹脂組成物の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ(p-ビニルフェノール)などの構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、220nm以下の波長については芳香環による光吸収が極めて強く、このためこれら従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光には適用できない(即ち、レジストも表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで達しないため微細なレジストパターン形成が出来ない。[笹子ら、“ArFエキシマレーザリソグラフィ(3)-レジスト評価-”、第35回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1p-K-4(1989)]。従って、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有する樹脂材料が切望されている。

【0009】220nm以下の露光光を用いる場合、感光剤(光酸発生剤)の露光光に対する光透明性も樹脂同様に重要な課題であり、平2-27660号公報に記載されているトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートに代表される従来の芳香環を有する光酸発生

剤は使用できない。これらの要件を満足する新規な光酸発生剤を発明者らは既に開発した(特願平5-174528号明細書、特願平5-174532号明細書)。

【0010】193nmに対し透明性をもち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[武智ら、ジャーナル・オブ・フォトリソグラーフ・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)、および特開平5-265212号公報]、あるいは、ポリ(ノルボルニルメタクリレート)[M. エンドーら、プロシーディングス・オブ・アイ・イー・ディー・エム(Proceedings of IEDM)、CA14-18、サン・フランシスコ(1992)]が提案されている。

【0011】しかし、前者の樹脂においては、アダマンタン含有残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有していないため、例えばテトラヒドロピラニルメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるモノマーとの共重合化体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかし、モノマー含有率は約50モル%必要であり、モノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低いため、アダマンタン骨格によるドライエッチング耐性効果が著しく低下し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。また、これら脂環アルキル基を持つ重合体は、高分子化合物中の有橋環式炭化水素基、及び保護基(極性変換基)が疎水性であるため、一般的に疎水性が高い。このため、これら的高分子化合物により形成した薄膜はシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難であった。即ち、従来レジストに多用されてきたノボラック樹脂と異なり極性部位を含有しないため、シリコン基板に対する密着性が悪い。更に、アルカリ性現像水溶液に対する溶解性が低いため、低感度であり、更に現像液に残渣(スカム)が出やすいという欠点を持つ。

【0012】このため、220nm以下の光に対する光透明性が高く、エッチング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮しうる官能基を有し、基板密着性の向上した新しいレジスト用樹脂材料が切望されている。本発明はこれらの課題を解決する新規な化合物を提供する。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者は鋭意研究の結果、上記技術的課題は、以下に開示する新規な化合物およびそれらの重合体により解決されることを見出し本発明に至った。

【0014】すなわち220nm光に対する透明性とエッチング耐性の付与のために脂環式炭化水素残基を導入、極性基並びに極性変換部位残基として有橋環式炭化水素基に結合した水酸基を樹脂に導入することにより、先に

6

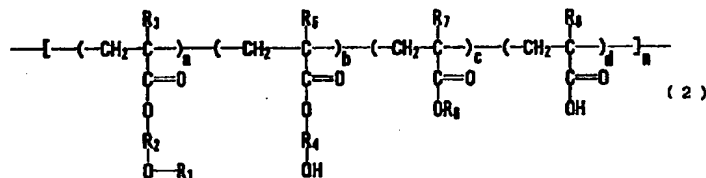
* ユーナルブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、n-プロポキシメチル基あるいはターシャールプロポキシメチル基など、R₂ は有橋環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の炭化水素残基、R₃ は水素原子あるいはメチル基を表す) 及び、それらから誘導される一般式(2)で表される新規な重合体、

④ 【0 0 1 8】

【化4】

$$R_1-O-R_2-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{R_3}{|}}{C}=CH_2 \quad (1)$$

【0017】（上式において、R₁ は水素原子、ターシ*



ましくは有橋環式炭化水素基を有する炭素数7ないし12の脂肪族炭化水素残基である。また、一般式(2)においてR₂とR₄、およびR₃、R₅、R₇とR₈は同一であっても良いし、異なっても構わない。より具体的には、R₃、R₅、R₇とR₈は例えばトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジメチレン、ノルボルナン-2,6-ジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナン-2,3-ジイル基、ノルボルネン-2,2-ジメチレン基、ノルボルナン-2,3-ジメチレン基、ノルボルナン-2,5-ジメチレン基、ピシクロ[2.2.2]オクテン-2,3-ジメチレン基、などである。

【0021】

【表1】

R_2, R_4	基の化学構造式
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デカンジメチレン基	
トリシクロ [6.2.1.0 ^{2,6}] デカンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
ノルボルナンジメチル基	
アダマンタンジイル基	

【0022】本発明の高分子化合物は、220nm以下の遠紫外線領域において高透明性であり、かつ酸に対して不安定な基を有する残基を任意の割合で含有入できる。

【0023】一般式(1)で示されるビニル基を含有する単量体は、例えば以下のような方法で製造できる。即ち、一般式(3)で示されるジオール化合物



(但し、 R_2 は前記に同じ。例えばトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-4, 8-ジメタノール、ノルボルナン-2, 6-ジメタノール基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカンジオール基、アダマンタンジオール基、ノルボルナン-2, 3-ジオール基、ノルボルナン-2, 2-ジメタノール基、ノルボルナン-2, 3-ジメタノール基、ノルボルナン-2, 5-ジメタノール基、ビシクロ [2.2.2] オクテン-2, 3-ジメタノール基、イソボルナンジオール基、イソボルナンジメタノール基などである。) をトリエチルアミンあるいはピリジン共存下、例えば脱水テトラヒドロフランあるいは塩化メチレン溶媒中、氷冷下ないし50℃において等モルのメタクリロイルクロリドあるいはアクリロイルクロリドと1~10時間反応させた後、常法に従い処理、精製する事により合成される中間化合物(モノメタクリレートモノオール誘導体あるいはモノアクリレートモノオール誘導体(即ち、一般式(1)の R_1 が水素原子である化合物))を用いて例えば以下のようにして合成される。

【0024】一般式(1)で示されるビニル基を含有する単量体(一般式(1)の R_1 がターシャールブトキシカルボニル基)は、上記で得られる単量体(一般式(1)の R_1 が水素原子)の水酸基を常法(フレシェ(J. M. Frechet)ら、ポリマー(Polymer)、24巻、8号、995頁~1000頁(1983))に従い、例えばカリウムターシャールブトキシド存在下、脱水テトラヒドロフラン溶媒中、二炭酸ジターシャールブチルと室温~50℃において3~24時間反応させることにより合成される。

【0025】一般式(1)で示されるビニル基を含有する単量体(一般式(1)の R_1 がテトラヒドロピラン-2-イル基あるいはテトラヒドロフラン-2-イル基)は、例えば以下のようにして合成される。即ち、一般式(3)で表されるジオール化合物を、例えば少量の酸触媒(例えば濃硫酸)存在下、3, 4-ジヒドロ-2H-ピランと30~80℃で15~24時間反応させて一般式(3)のモノテトラヒドロピラニル-2-イル誘導体をまず合成する。この化合物を、例えば脱水塩化メチレン溶媒中、過剰の塩基(例えば2倍モル以上(より好ましくは5倍モル以上)のトリエチルアミン)存在下で等モルの塩化メタクリロイルと氷冷~50℃で1~20時間反応させることにより、一般式(1)で示されるビニル基を含有する単量体(一般式(1)の R_1 がテトラヒドロピラン-2-イル基)を得る。 R_1 がテトラヒドロフラン-2-イル基である一般式(1)で示されるビニル

30

40

50

基を含有する単量体は、3, 4-ジヒドロ-2H-ピランに代えて2, 3-ジヒドロフランを用いて上記と同様に合成される。

【0026】また一般式(1)で表される単量体の単独重合により相当する単独重合体(一般式(2)の $a=1$ の高分子化合物)を得ることが出来る。

【0027】また一般式(2)で表される共重合体はR₁がターシャールブトキシカルボニル基である一般式

(1) の単量体と R_1 が水素原子である一般式 (1) で表される単量体の仕込み割合及びその他の重合条件を選定することにより任意の a 値を有する共重合体を得ることが出来る。

【0028】一般式(1)で表される単量体の重合反応は、例えばテトラヒドロフラン溶剤中、不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気下、適当なラジカル開始剤

(例えばアソピスイソブチロニトリル、単量体／開始剤の仕込みモル比＝１０～２００)を加えて５０～７０℃で０．５～１０時間加熱攪拌することにより実施される。

【0029】本発明の重合体の平均重合度（一般式（2）のn値）は、10～500であり、より好ましくは10ないし200である。

【0030】一般式(2)で表される重合体の薄膜(膜厚=1.0 μ m)のArFエキシマレーザ光(193nm)の透過率は65~75%と高く、実用的であることを確認した。

【0031】また、一般式(2) (R_1 が水素原子、 R_3 がメチル基、 R_2 がトリシクロ[5. 2. 1.

02.6] デカンジメチル、 $a=1$ 、 b と c および $d=0$)で表される重合体の薄膜の CF_4 ガス反応性イオンエッチングにおけるエッチング速度は約 $180\text{Å}/\text{min}$ でありポリ(p-ビニルフェノール)薄膜に匹敵した。

【0032】またこの単独重合体はシリコン基板に対し良好な密着性があることを確認した。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物の基本的な構成要素は、本発明に記載された重合体、光酸発生剤、溶媒である。

【0034】本発明において使用される光酸発生剤として好ましいものは、300nm以下、好ましくは220nm以下の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせる用いてもよい。

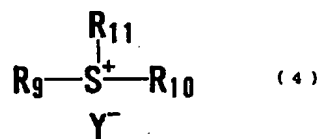
【0035】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic

Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類

[O. ナラマス (O. Nalamasu) ら, SPIE プロシーディング, 1262 巻, 32 頁 (1990 年)], 1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ)ベンゼン [タクミ ウエノら, プロシーディング・オブ・PME' 89, 講談社, 413~424 頁 (1990 年)], 特開平5-134416号公報で開示されたスルホサクシンイミド, 特願平5-174528号明細書, 特願平5-174532号明細書で開示された一般式(4)あるいは一般式(5)で表された光酸発生剤である。

【0036】

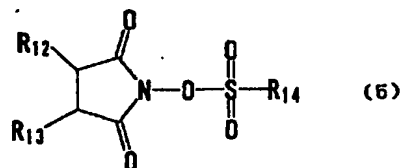
【化5】



【0037】（ただし、R₉ および R₁₀ は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、R₁₁ は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、Y は BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆、CF₃COO、ClO₄ あるいは CF₃SO₃ 等の対イオンである。）

【0038】

【化6】



【0039】（ただし、R₁₂およびR₁₃はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、R₁₄は水素、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。）波長が220nm以下の露光光を使用する場合、感光性樹脂組成物の光透過性を高めるには上記の光酸発生剤の内、特に一般式（4）あるいは一般式（5）で表される光酸発生剤を使用することがより好ましい。これは、KrFエキシマレーザリソグラフィ用に多用されている光酸発生剤【例え

ばクリベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（以後TPSと略す）は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。ここで、例えばArFエキシマレーザ光の中心波長である193.4nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し

1.5重量部含有する一般式(2)の塗布膜（膜厚1μm）の透過率は、約40%であり、同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は約6%であった。これに対し、下記一般式(4)で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含有するポリ（メチルメタクリレート）塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので71%、さらに30重量部含有する塗布膜においても55%と高い透過率を示した。また一般式(5)で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では約50%であった。このように一般式(4)、(5)で示した光酸発生剤はいずれも185.5~220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0040】本発明の感光性樹脂組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2ないし25重量部、好ましくは1ないし15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターン形成が困難である。また25重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ（スカム）が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常75ないし99.8重量部、好ましくは85ないし99重量部である。

【0041】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物とアルキルスルホニウム塩等からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法な

どの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、ターシャールブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0042】また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、上記のアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0043】また、本発明を用いて微細パターンの形成をおこなう場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ターシャールブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、そのほか、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノールなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶剤、およびそれ

らの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0044】

【作用】本発明の新規な単体を重合することにより得られる新規な重合体を利用することにより、新規な水酸基含有単体及び重合体を提供できる。これらの重合体の利用により220nm以下の光の透明性が高く、ドライエッチング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮しうる官能基を有し、基板密着性の向上した新しいレジスト用樹脂材料が提供され、これらと感光剤（光酸発生剤）からなる感光性組成物により、220nm以下の短波長光露光により発生したプロトン酸を触媒とした水酸基保護基の分解によりレジストの溶解性の著しい変化が誘起される。その結果、微細パターンが形成可能となる。

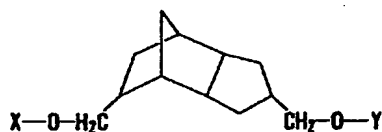
【0045】

【実施例】次に実施例、参考例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0046】（実施例1）トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート

【0047】

【化7】



【0048】（但し、X、Yは水素原子あるいはメタクリロイル基を表し、かつX、Yが同時に同一であることはない。）塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、トリシクロデカン-4, 8-ジメタノール（Aldrich Chemical Company, Inc. (U. S. A.), 製品番号B4, 590-9) 19.6g (100mmol)、乾燥トリエチルアミン10.1g (100mmol)、乾燥テトラヒドロフラン200mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル（東京化成（株））10.4g (100mmol)を乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応した。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロロホルム500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製し目的物6.6g（収率25%）を得た。IRは島津製作所IR-470型、H-NMRは

ブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

元素分析値（重量%）

C : 72.4 (72.7)

H : 9.5 (9.2)

但し、括弧内の数値は $C_{16}H_{24}O_3$ (MW264.366) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH})、1720

($\nu_{C=O}$)、1640 ($\nu_{C=C}$) NMR (CDCl₃、

内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm: 0.9~

2.1 (m, 17H)、3.2 (s, 2H)、3.9

(s, 2H)、4.3~4.5 (s, 1H)、5.6

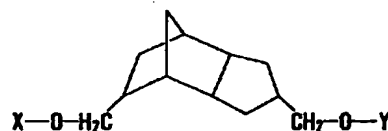
(m, 1H)、6.1 (m, 1H)

(実施例2) トリシクロデカンジメタノールモノアクリ

レートの合成

【0049】

【化8】



【0050】（但し、X、Yは水素原子あるいはアクリロイル基を表し、かつX、Yが同時に同一であることはない。）実施例1と同様に、但し、塩化メタクリロイル10.4g (100mmol)に代えて塩化アクリロイル9.1g (100mmol)を用いて合成を行った。

収量5.0g（収率20%）。

元素分析値（重量%）

C : 71.9 (72.0)

H : 8.9 (8.9)

但し、括弧内の数値は $C_{15}H_{22}O_3$ (MW250.339) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH})、1725

($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)

NMR (CDCl₃、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm: 0.9~2.1 (m, 14H)、3.2

(s, 2H)、3.8 (s, 2H)、5.6~6.4

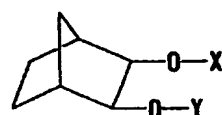
(m, 3H)

(実施例3) ノルボルナンジオールモノメタクリレート

の合成

【0051】

【化9】



【0052】（但し、X、Yは水素原子あるいはメタクリロイル基を表し、かつX、Yが同時に同一であること

はない。) 実施例1と同様に、但し、トリシクロデカン-4, 8-ジメタノール19.6g (100mmol) に代えてノルボルナン-2, 3-ジオール (文献 (ハインズ (K. Heyns) ら、ケミシェ・ペリヒテ、105巻、1019頁 (1972); ランバート (J. B. Lambert) ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ、100巻、2501頁) に従い合成した。) 12.8g (100mmol) を用いて合成した。収量3.5g (収率18%)。

元素分析値 (重量%)

C : 67.2 (67.3)

H : 8.5 (8.2)

但し、括弧内の数値は $C_{11}H_{16}O_3$ (MW196.247) の計算値を表す。

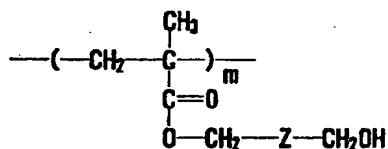
IR (cm^{-1}): 3350 (ν_{OH})、1725 ($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)

NMR ($CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.0~2.3 (m, 11H)、3.8 (m, 1H)、4.8 (m, 1H)、5.6 (m, 1H)、6.1 (m, 1H)

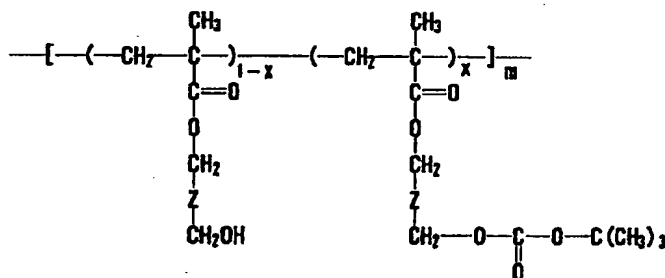
(実施例4) ポリ (トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート) の合成

[0053]

[化10]



* 30



[0056] (但し、Zはトリシクロデカン-4, 8-ジイル基、mは正の整数を表す。) 塩化カルシウム乾燥管付き100ml用ナス型フラスコにアルゴンガス雰囲気下、実施例4で合成したポリマー2.64g (10単位mmol) と乾燥テトラヒドロフラン30mlを仕込んだ。そこにカリウムターシャールブトキシド1.12g (10mmol) を加え、テフロンバーで攪拌した。更に、二炭酸ジターシャールブチル2.18g (10mmol) の乾燥テトラヒドロフラン溶液 (10ml) を加え、室温下で10時間激しく攪拌した。その後、氷

* [0054] (但し、Zはトリシクロデカン-4, 8-ジイル基、mは正の整数を表す。) 三方活栓、冷却管付き100ml用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン50ml中に実施例1で合成したトリシクロデカンジ (メタノール) モノメタクリレート5.0g (18.9mmol) を溶解した。更に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.164g (1.0mmol) を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で3時間加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を0.5リットルのエーテル中に注加した。沈殿を集め、テトラヒドロフラン/エーテル系で再沈精製を更に1回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマーの白色粉末を3.5g得た (収率70%)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は9000であった (分析装置: 島津製作所LC-9A/SPD-6A; 分析カラム: 昭和電工GPCKF-80M、溶出溶媒: テトラヒドロフラン)。

元素分析値 (重量%)

10 C : 72.5 (72.7)

H : 9.2 (9.2)

但し、括弧内の数値は $(C_{16}H_{24}O_3)_m$ (単位MW264.365) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 3350 (ν_{OH})、1720 ($\nu_{C=O}$)、 $\nu_{C=C}$ 特性吸収帯消失

(実施例5) 部分ターシャールブトキシカルボニル (BOC) 化ポリマーの合成

[0055]

[化11]

水20mlを加え攪拌後、クロロホルム200mlを加えて得られる溶液を水洗、有機層を硫酸マグネシウムで脱水後濾過した。濾液から減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロロホルム/エーテル系で2回再沈精製して得られた固体を2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマーを2.8g得た。IR: 3350 cm^{-1} (ν_{OH})、3350、1760 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)、1720 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

元素分析値 (重量%)

50 C : 70.5

17

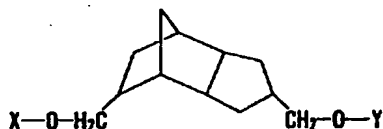
H : 9.1

上記の元素分析結果を基に計算したターシャールブトキシカルボニル (BOC) 導入率 (x) は 0.34 であった。

【0057】 (実施例6) トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート、モノターシャールブチルカルボナートの合成

【0058】

【化12】



【0059】 (但し、X、Yはターシャールブトキシカルボニル基あるいはメタクリロイル基を表し、かつX、Yが同時に同一であることはない。) 塩化カルシウム乾燥管付き100ml用ナス型フラスコにアルゴンガス雰囲気下、実施例1で得られたトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート1.32g (5mmol) と乾燥テトラヒドロフラン20mlを仕込んだ。そこにカリウムターシャールブトキシド0.67g (6mmol) を加え、テフロンバーで攪拌した。更に、二炭酸ジターシャールブチル1.31g (6mmol) の乾燥テトラヒドロフラン溶液 (10ml) を加え、室温下で10時間激しく攪拌した。その後、反応混合物を氷水50ml中に注加した。その後、酢酸エチルで抽出、水洗、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、水洗後、有機層を硫酸マグネシウムで脱水した。これを濾過して得られる濾液を集め、減圧下で溶媒を留去した。残渣を再結晶することにより、目的物1.1g (収率60%) を得た。

IR: 1760cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、 1720cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、 1640cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)、

元素分析値 (重量%)

C : 69.0 (69.2)

H : 8.7 (8.8)

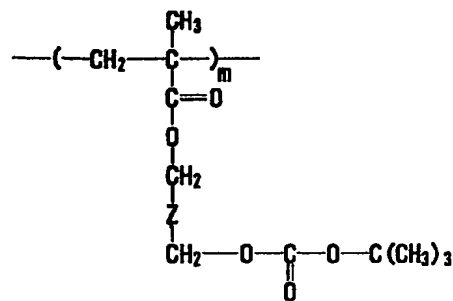
但し、括弧内の数値は $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (MW364.484) の計算値を表す。

【0060】 (実施例7) トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートモノターシャールブチルカルボナートの高分子化合物の合成

【0061】

【化13】

18



10

【0062】 (但し、Zはトリシクロデカン-4, 8-ジイル基、mは正の整数を表す。) 三方活栓、冷却管付き100ml用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン30ml中に実施例6で合成したトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートモノターシャールブチルカルボナート2.5g (6.9mmol) を溶解した。更に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.033g (0.2mmol) を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で3時間加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を0.3リットルのエーテル中に注加した。沈殿を集め、同溶剤系で再沈精製を更に1回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマー粉末を1.4g得た (収率56%)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は70000であった (分析装置: 島津製作所LC-9A/SPD-6A; 分析カラム: 昭和電工GPCKF-80M、溶出溶媒: テトラヒドロフラン)。

元素分析値 (重量%)

C : 68.9 (69.2)

H : 8.7 (8.8)

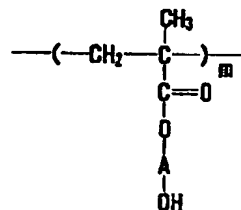
但し、括弧内の数値は $(\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5)_m$ (単位MW364.482) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 1760 ($\nu_{\text{C=O}}$)、 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$)、 $\nu_{\text{C=C}}$ 特性吸収帯消失

(実施例8) ノルボルナンジオールモノメタクリレートの高分子化合物の合成

【0063】

【化14】



【0064】 (但し、Aはノルボルナン-2, 3-ジイル基、mは正の整数を表す。) 実施例7と同様に、但

し、トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートモノターシャールブチルカルボナート2.5g(6.9mmol)に代えて実施例3で合成したノルボルナンジオールモノメタクリレート1.35g(6.9mmol)を用いて合成した。収量0.75g(収率56%)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は35000であった(分析装置:島津製作所LC-9A/SPD-6A;分析カラム:昭和電工GPCKF-80M、溶出溶媒:テトラヒドロフラン)。

元素分析値(重量%)

C : 67.0 (67.3)

H : 8.5 (8.2)

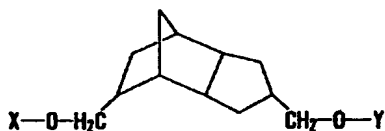
但し、括弧内の数値は(C₁₁H₁₈O₃)_m(単位MW196.246)の計算値を表す。

IR (cm⁻¹): 3350 (ν_{OH})、1725

(ν_{C=O})、ν_{C=C} 特性吸収帯消失

(実施例9)(2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルトリシクロデカンメタノールメタクリレートの合成【0065】

【化15】



【0066】(但し、X、Yはテトラヒドロピラン-2-イル基あるいはメタクリロイル基を表し、かつX、Yが同時に同一であることはない。)温度計、窒素ガス導入管、還流管付き200ml用4つ口フラスコに、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン10.0g(0.11mol)とトリシクロデカン-4,8-ジメタノール(Alrich Chemical Company, Inc. (U. S. A.), 製品番号 B4, 590-9)19.6g(0.1mol)を仕込んだ後、攪拌した。これに、50%硫酸5滴を添加した。その後50℃で24時間反応した。室温に冷却後、固体の炭酸ナトリウム3gと無水硫酸ソーダ10gを加え攪拌2時間後、濾過して濾液を集めた。濾液を水素化カルシウム0.2gで処理した。過剰のジヒドロピランをロータリーエバポレーターを用い減圧下で除去して得られた残渣をシリカゲルカラムで精製して(2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール18.2g(収率65%)を得た。

【0067】元素分析値(重量%): C、72.5(72.8); H、9.9(10.1)(但し、括弧内の数値はC₁₇H₂₈O₃(MW80.408)の計算値を表す。)。IR (cm⁻¹): 3350 (ν_{OH})、1030 (ν_{C-O-C})。

【0068】前記で得られた(2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール11.2

g(0.04mol)、フェノチアジン0.01g、脱水トリエチルアミン20ml、脱水塩化メチレン20ml、脱水エーテル20mlをシリカゲル乾燥管付き100ml用フラスコに仕込み攪拌した。この溶液を氷冷しながら塩化メタクリロイル4.18g(0.04mmol)を脱水塩化メチレン5mlに溶解した溶液をゆっくり滴下した(反応液の温度を25℃以下に保つ)。滴下終了後室温で3時間攪拌後濾過した。濾集物をエーテルで充分洗浄した。濾液を集め、ロータリーエバポレーターを用い減圧下で溶媒を留去した。残渣をエーテルに溶解後、5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水後ロータリーエバポレーターを用い減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラム(溶出溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン)で精製後、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とする(2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルトリシクロデカンメタノールメタクリレート6.2g(収率45%)を得た。

元素分析値(重量%)

20 C : 72.2 (72.4)

H : 9.6 (9.3)

但し、括弧内の数値はC₂₁H₃₂O₄(MW348.483)の計算値を表す。IR (cm⁻¹): 1720 (ν_{C=O})、1640 (ν_{C=C})

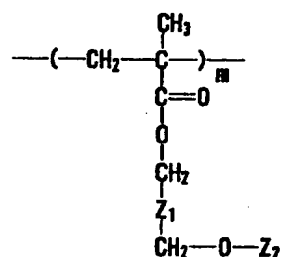
ν_{OH}特性吸収帯消失

NMR (CDCl₃、内部標準物質:テトラメチルシラン) ppm: 0.9~2.4 (m, 23H)、3.2~3.6 (s, 4H)、3.8 (s, 2H)、4.6 (m, 1H)、5.5 (s, 1H)、6.1 (m, 1H)

(実施例10)(2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルトリシクロデカンメタノールメタクリレートの重合体の合成

【0069】

【化16】



【0070】(但し、Z₁はトリシクロデカン-4,8-ジイル基、Z₂はテトラヒドロピラン-2-イル基、nは正の整数を表す。)三方活栓、冷却管付き100ml用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン25ml中に実施例9で合成した

21

(2-テトラヒドロピラニル) オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート 5.0 g (14.3 mmol) を溶解した。更に開始剤であるアソビスイソブチロニトリル 0.16 g (1 mmol) を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で30分加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を0.3リットルのヘキサン中に注加した。沈殿を集め、同溶剤系で再沈精製を更に1回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集し、2 mm Hg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマー粉末を2.0 g 得た (収率 40 %)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は20000であった (分析装置: 島津製作所 LC-9A/SPD-6A; 分析カラム: 昭和電工 GPC KF-80M、溶出溶媒: テトラヒドロフラン)。

元素分析値 (重量%)

C : 72.1 (72.4)

H : 9.6 (9.3)

但し、括弧内の数値は (C₂₁H₃₂O₄)_m (単位 MW 348.483) の計算値を表す。

IR (cm⁻¹): 1720 (νC=O)

νC=C 特性吸収帯消失

(実施例 11) 下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

(a) 樹脂 (実施例 5) 0.950 g

(b) シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート (光酸発生剤: 一般式 (4) の化合物) 0.050 g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 4.000 g

上記混合物を0.2 μm のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、80℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7 μm の薄膜を形成した [図 1 (a)]。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の193.4 nmにおける透過率は71%であり、単層レジストとして充分な透明性を示すことを確認した。

【0071】 (実施例 12) 実施例 11 で示したレジストを用い、窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置した (図 2)。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射した [図 1 (b)]。その後すぐさま90℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液 (2.3重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含有する水溶液) で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られ

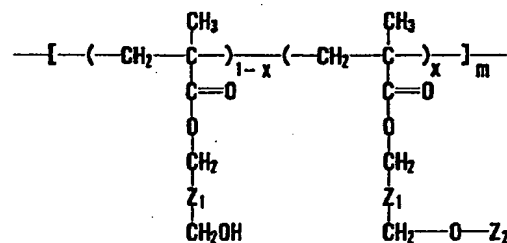
22

た [図 1 (c)]。この実験において露光エネルギーが約35 mJ/cm² のとき0.25 μm ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡 (SEM、日立製作所製、SE-4100) にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0072】 (実施例 13) (2-テトラヒドロピラニル) オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレートとトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートの共重合体の合成

【0073】

【化 17】



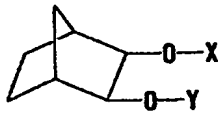
【0074】 (但し、Z₁ はトリシクロデカン-4, 8-ジイル基、Z₂ はテトラヒドロピラン-2-イル基、mは正の整数、xは0~1を表す。) 実施例 10 と同様にして、但し、(2-テトラヒドロピラニル) オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート 5.0 g (14.3 mmol) に代えて、実施例 9 に従い合成した (2-テトラヒドロピラニル) オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート 2.0 g (5.7 mmol)、実施例 1 に従い合成したトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート 2.3 g (8.6 mmol) を用い合成し、目的とするコポリマー粉末 1.9 g を得た。ポリスチレン換算の重量平均分子量は25000であった。

【0075】 (実施例 14) 実施例 11 と同様に、但し、樹脂として実施例 5 の樹脂 0.950 g に代えて、実施例 13 で合成した樹脂 0.950 g を用いレジスト組成物を調製した。これを用いて、実施例 12 と同様にしてパターン解像実験を行った。この実験において露光エネルギーが約15 mJ/cm² のとき0.25 μm ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0076】 (実施例 15) (2-テトラヒドロピラニル) オキシメチルノルボルニルアルコールの合成

【0077】

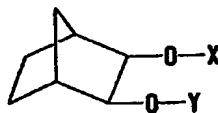
【化 18】



【0078】(但し、X、Yは2-テトラヒドロピラニル基あるいは水素原子を表し、かつX、Yが同時に同一であることはない。) 温度計、窒素ガス導入管、還流管付き200ml用4つ口フラスコに、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン10.0g(0.11mol)、ノルボルナン-2,3-ジオール12.8g(100mmol)と乾燥テトラヒドロフラン50mlを仕込んだ後、攪拌した。これに、濃硫酸5滴を添加した。その後室温で24時間反応した。室温に冷却後、固体の炭酸ナトリウム3gと無水硫酸ソーダ10gを加え攪拌2時間後、濾過して濾液を集めた。濾液を水素化カルシウム0.2gで処理した。過剰のジヒドロピランをロータリーエバポレーターを用い減圧下で除去して得られた残渣をシリカゲルカラム(溶出溶剤: 酢酸エチル/n-ヘキサン)で精製して(2-テトラヒドロピラニル)オキシノルボルニルアルコールを得た。収量4.0g(収率19%)。オイル。

【0079】元素分析値(重量%): C, 68.0(67.9); H, 9.8(9.5)(但し、括弧内の数値はC₁₂H₂₀O₃(MW212.289)の計算値を表す。) IR (cm⁻¹): 3350(ν_{OH})、1030(ν_{C-O-C})。

【0080】(実施例16)(2-テトラヒドロピラニル)オキシノルボルニルアルコールアクリレートの合成
【0081】
【化19】



【0082】(但し、X、Yは2-テトラヒドロピラニル基あるいはアクリロイル基を表し、かつX、Yが同時に同一であることはない。) 実施例15で得られた(2-テトラヒドロピラニル)オキシノルボルニルアルコール8.4g(0.04mol)、フェノチアジン0.01g、脱水トリエチルアミン20ml、脱水塩化メチレン20ml、脱水エーテル20mlをシリカゲル乾燥管付き100ml用フラスコに仕込み攪拌した。この溶液を氷冷しながら塩化アクリロイル3.62g(0.04mol)を脱水塩化メチレン5mlに溶解した溶液をゆっくり滴下した(反応液の温度を25℃以下に保つ)。滴下終了後室温で3時間攪拌後濾過した。濾集物をエーテルで充分洗浄した。濾液を集め、ロータリーエバポレーターを用い減圧下で溶媒を留去した。残渣をエーテルに

溶解後、5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水後ロータリーエバポレーターを用い減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルクロマト(溶出溶媒: 酢酸エチル/n-ヘキサン)で精製後、目的部を集め減圧下、室温で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的物3.4g(収率32%)を得た。オイル。

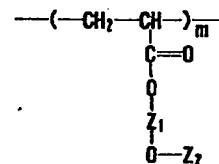
【0083】元素分析値(重量%): C, 68.4(68.0); H, 8.3(8.0)(但し、括弧内の数値はC₁₅H₂₂O₄(MW266.350)の計算値を表す。)

【0084】IR (cm⁻¹): 1720(ν_{C=O})、1640(ν_{C=C})、1030(ν_{C-O-C})、ν_{OH}特性吸収帯消失

(実施例17)(2-テトラヒドロピラニル)オキシノルボルニルアルコールアクリレートの重合体の合成

【0085】

【化20】



【0086】(但し、Z₁はノルボルナンジイル基、Z₂は2-テトラヒドロピラニル基、mは正の整数を表す。) 三方活栓、冷却管付き100ml用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン25ml中に実施例16で合成した(2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルノルボルニルアルコールアクリレート3.81g(14.3mmol)を溶解した。更に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.16g(1mmol)を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で30分加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を0.3リットルのヘキサン中に注加した。沈殿を集め、同溶剤系で再沈精製を更に1回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマー粉末を1.9g得た(収率50%)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は27000であった。

【0087】元素分析値(重量%): C, 68.3(68.0); H, 8.2(8.0)(但し、括弧内の数値は(C₁₅H₂₂O₄)_m(MW 266.350)の計算値を表す。)

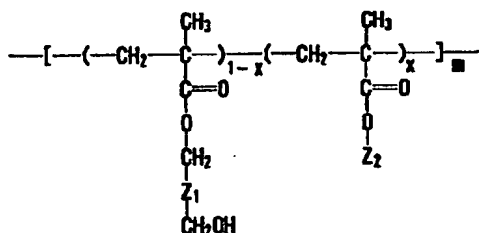
【0088】IR (cm⁻¹): 1720(ν_{C=O})、1030(ν_{C-O-C})、ν_{C=C} 特性吸収帯消失

(実施例18)(2-テトラヒドロピラニル)メタクリレートとトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートの共重合体の合成

【0089】

25

【化21】



【0090】（但し、 Z_1 はトリシクロデカン-4, 8-ジイル基、 Z_2 はテトラヒドロピラン-2-イル基、 m は正の整数、 x は0~1を表す。）実施例13と同様にして、但し、（2-テトラヒドロピラニル）オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート2.0 g (5.7 mmol) に代えて、テトラヒドロピラニルメタクリレート（公知の方法 [G. N. テイラー (G. N. Taylor) ら、ケミストリー・マテリアル (Chemistry Material) 第3 (6) 巻、1031~1040頁 (1991).] により合成) 0.52 g (3.1 mmol) を用いて合成し、目的とするコポリマー粉末1.2 gを得た。共重合比は $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めたところ、 x は35であり、共重合比は原料の仕込み比と同じであった。ポリスチレン換算の重量平均分子量は22300であった。

【0091】（実施例19）下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

- (a) 樹脂（実施例18） 0.995 g
- (b) シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（光酸発生剤：一般式（4）の化合物） 0.005 g
- (c) エチレングリコールモノメチルエーテル（溶媒） 4.000 g

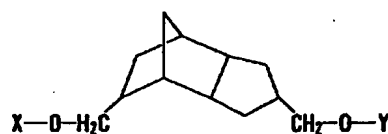
上記混合物を0.2 μm のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、80℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7 μm の薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の193.4 nmにおける透過率は68%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0092】（実施例20）（1-（エトキシ）エチル）オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレートの合成

【0093】

【化22】

26



【0094】（但し、 X 、 Y は1-（エトキシ）エチル基あるいはメタクリロイル基を表し、かつ X 、 Y が同時に同一であることはない。）実施例9と同様に、但し3, 4-ジヒドロ-2H-ピランに代えて7.9 g

(0.11 mol) のエチルビニルエーテル、90%硫酸5滴に代えてp-トルエンスルホン酸 (5 mmol)、塩化メチレン (100 ml) 溶媒中、室温で3時間反応した。反応液にジエチルエーテル200 mlを加えた後、5%炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水、純水で順次洗浄した。有機層を集め無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラム精製（溶出溶剤：酢酸エチル/n-ヘキサン）することにより（1-（エトキシ）エチル）オキシメチルトリシクロデカンメタノール12.0 g（収率45%）を得た。

【0095】IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH})、1030 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)。

【0096】上記で得られた（1-（エトキシ）エチル）オキシメチルトリシクロデカンメタノール10.7 g (0.04 mol) を実施例9の（2-テトラヒドロピラニル）オキシメチルトリシクロデカンメタノールに代えた以外は全く同様に反応し、シリカゲルカラム（溶出溶剤：酢酸エチル/n-ヘキサン）で精製して（1-（エトキシ）エチル）オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート5.4 g（収率40%）を得た。オイル。

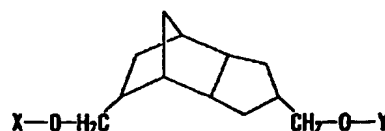
【0097】元素分析値（重量%）：C、71.5 (71.4)；H、9.8 (9.6)（但し、括弧内の数値は $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (MW 336.472) の計算値を表す。）。

【0098】IR (cm^{-1}) : 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1640 ($\nu_{\text{C=C}}$)、1030 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)、 ν_{OH} 特性吸収帯消失

（実施例21）（1-（ブトキシ）エチル）オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレートの合成

【0099】

【化23】



【0100】（但し、 X 、 Y は1-（ブトキシ）エチル基あるいはメタクリロイル基を表し、かつ X 、 Y が同時に同一であることはない。）実施例9と同様に、但し3, 4-ジヒドロ-2H-ピランに代えて11.0 g

27

(0.11 mol) の *n*-ブチルビニルエーテル、90 % 硫酸 5 滴に代えて *p*-トルエンスルホン酸 (5 mmol)、塩化メチレン (100 ml) 溶媒中、室温で 3 時間反応した。反応液にジエチルエーテル 200 ml を加えた後、5 % 炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水、純水で順次洗浄した。有機層を集め無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去した。シリカゲルカラム精製により

(1-(ブトキシ)エチル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール 13.9 g (収率 47%) を得た。

【0101】IR (cm⁻¹) : 3350 (ν_{OH})、1030 (ν_{C-O-C})。

【0102】上記で得られた (1-(ブトキシ)エチル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール 11.9 g (0.04 mol) を実施例 9 の (2-テトラヒドロピラニル)オキシメチルトリシクロデカンメタノールに代えた以外は全く同様に反応し、シリカゲルカラム (溶出溶剤: 酢酸エチル/*n*-ヘキサン) で精製して (1-*

28

* (ブトキシ)エチル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート 6.3 g (収率 43%) を得た。オイル。

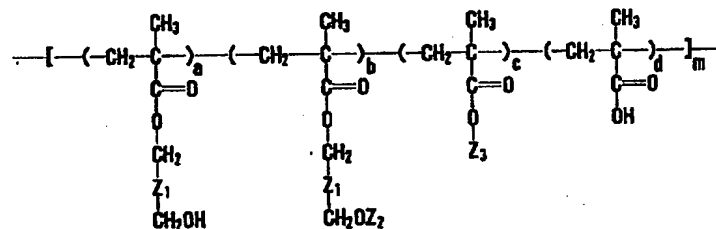
【0103】元素分析値 (重量%) : C、72.3 (72.5) ; H、9.9 (9.9) (但し、括弧内の数値は C₂₀H₃₂O₄ (MW 364.526) の計算値を表す。)

【0104】IR (cm⁻¹) : 1720 (ν_{C=O})、1640 (ν_{C=C})、1030 (ν_{C-O-C})、ν_{OH} 特性吸収帯消失

(実施例 22) (1-(エトキシ)エチル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレートと (2-テトラヒドロピラニル)メタクリレートとトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート、およびメタクリル酸の 4 元共重合体の合成

【0105】

【化 24】



【0106】(但し、Z₁ はトリシクロデカン-4, 8-ジイル基、Z₂ は 1-(エトキシ)エチル基、Z₃ はテトラヒドロピラン-2-イル基、m は正の整数、a + b + c + d = 1 である。) 三方活栓、冷却管付き 500 ml 用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン 200 ml 中に、(1-(エトキシ)エチル)オキシメチルトリシクロデカンメタノール メタクリレート (実施例 20 の化合物) 34.3 g (102 mmol)、トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート (実施例 1 の化合物) 31.5 g (119 mmol)、テトラヒドロピラニルメタクリレート 11.58 g (38 mmol)、メタクリル酸 4.41 g (51 mmol) をそれぞれ溶解した。更に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 1.92 g (12 mmol) を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で 30 分加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を 0.7 リットルのヘキサン中に注加した。沈殿を集め、同溶剤系で再沈精製を更に 2 回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集し、2 mmHg、40℃で 24 時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマー粉末を 35.0 g 得た (収率 40%)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は 18700 であった。このとき共重合比は原料の仕込み比と同じであった。すなわち a = 0.38、b = 0.33、c = 0.12、d = 0.17 であった。

(実施例 23) 下記の組成からなるレジスト材料を調製 50

した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

(a) 樹脂 (実施例 22) 0.995 g

(b) シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 一般式 (4) の化合物) 0.005 g

(c) ジエチレングリコールジメチルエーテル (溶媒) 4.000 g

上記混合物を 0.2 μm のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3 インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピコート塗布し、80℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が 0.7 μm の薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の 193.4 nm における透過率は 65 % であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0107】(実施例 24) 実施例 19 のレジストを用い、窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置した (図 2)。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射した

【図 1 (b)】。その後すぐさま 80℃、60 秒間ホットプレート上でベークし、液温 23℃ のアルカリ現像液 (2.3 重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含有する水溶液) で 60 秒間浸漬法による現像

をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた

【図1(c)】。この実験において露光エネルギーが約 43 mJ/cm^2 のとき $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SE-4100)にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。同様にして、実施例23で示したレジストを用いてパターン解像実験をおこなった。その結果露光エネルギーが約 30 mJ/cm^2 のとき $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースの解像性が得られた。

【0108】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の新規な単量体を重合することにより得られる新規な重合体を含有成分とする感光性樹脂組成物は、 220 nm 以下の遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示し、 220 nm 以下の遠紫外線とくにArFエキシマレーザを露光光とするフォトリソに最適なものである。さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、半導体

素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

【図面の簡単な説明】

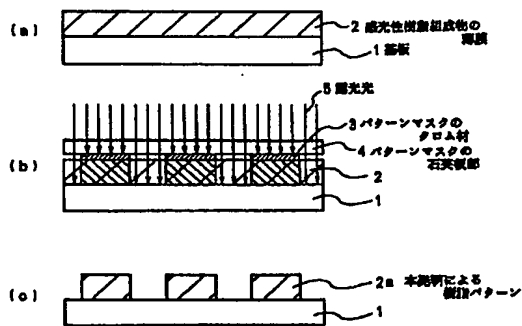
【図1】本発明である感光性樹脂組成物によるポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

【図2】実施例12、24に示した露光実験に用いた簡易露光実験機の略図である。

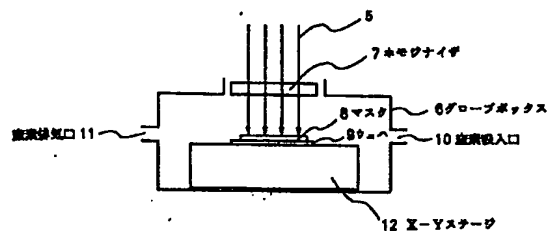
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 感光性樹脂組成物の薄膜
- 2a 本発明による樹脂パターン
- 3 パターンマスクのクロム材(遮光部)
- 4 パターンマスクの石英板部(透過部)
- 5 露光光
- 6 グローブボックス
- 7 ホモジナイザ
- 8 マスク
- 9 ウェハ
- 10 窒素吸入口
- 11 窒素排気口
- 12 X-Yステージ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

G03F 7/039

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所